

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :

**2 820 824**

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national :

**01 01862**

⑤1 Int Cl<sup>7</sup> : G 01 N 27/22, G 01 N 33/26, G 01 R 27/26

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

**A1**

②2 Date de dépôt : 12.02.01.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 16.08.02 Bulletin 02/33.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : TOTAL RAFFINAGE DISTRIBUTION  
SA Société anonyme — FR.

⑦2 Inventeur(s) : JARNIAS FREDERIC, BELGHAZI  
AHMED, ALBINET BENOIT et CHEVROT THIERRY.

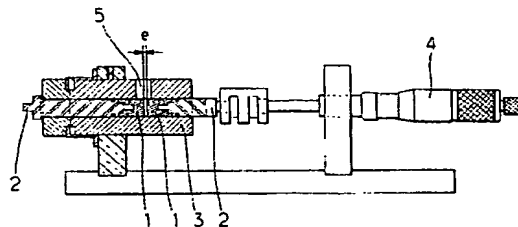
⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : CABINET JOLLY.

⑤4 DISPOSITIF DE MESURE DE L'EFFICACITÉ D'UNE HUILE LUBRIFIANTE ET SES APPLICATIONS.

⑤7 L'invention concerne un dispositif de mesure de l'efficacité d'un lubrifiant par spectroscopie d'impédance électrochimique, à l'aide d'une cellule de mesure apte à recevoir un échantillon dudit lubrifiant, et comprenant deux électrodes métalliques (1) qui sont reliées à un circuit d'alimentation en tension de fréquence variable et de mesure de l'impédance du système lubrifiant-électrodes.

Le dispositif comprend en outre un logiciel apte à simuler un circuit électrique équivalent fournissant un profil d'impédance coïncidant avec celui mesuré à l'aide de la cellule, des moyens de mesure d'impédance successivement dans deux plages de fréquences différentes, et des moyens de calcul de paramètres différents représentatifs dudit lubrifiant dans chacune de ces plages de fréquences, à partir dudit circuit électrique équivalent simulé.



FR 2 820 824 - A1



**Dispositif de mesure de l'efficacité d'une huile lubrifiante et ses applications.**

La présente invention se rapporte à un dispositif de mesure de l'efficacité d'une huile lubrifiante, à l'aide d'un dispositif comprenant une cellule de mesure apte à recevoir de l'huile lubrifiante, ladite cellule comprenant deux électrodes métalliques, isolées entre elles, et reliées à un circuit de mesure. L'invention concerne également les applications de ce dispositif au suivi de la réserve d'efficacité d'une huile lubrifiante, en particulier en ce qui concerne la viscosité cinématique KV40, le TAN (Total Acid Number) et la teneur en métaux d'usure, et à la réalisation d'un indicateur de vidange pour un véhicule.

Il est connu, dans l'état de la technique, d'utiliser les propriétés diélectriques d'un lubrifiant pour mesurer la qualité ou la présence de celui-ci, dans des organes à lubrifier. De nombreux brevets existent dans ce domaine. C'est le cas en particulier du brevet EP 60 588, qui concerne un dispositif pour mesurer la variation d'une impédance capacitive dont le diélectrique est constitué par un lubrifiant. On peut aussi citer le brevet EP 80 632, qui se rapporte à un appareil de détection du degré de détérioration d'une huile de lubrification pour moteur, comprenant un circuit électrique pourvu d'un détecteur comportant une paire d'électrodes plongées dans le lubrifiant, de manière à former un condensateur détecteur dont la capacité varie en fonction de la constante diélectrique du lubrifiant. Toutefois, aucun de ces brevets ne met en œuvre la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique.

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique non-destructive permettant l'évaluation des propriétés diélectriques d'un système électrochimique, en l'occurrence d'un système métal/électrolyte, dans une gamme de fréquences. Un potentiel sinusoïdal  $E$  lui est appliqué et la réponse en courant  $I$  est analysée en fonction de la fréquence, ce qui permet de déterminer l'impédance du milieu, qui est définie par  $Z = E/I$ . Cette technique peut s'appliquer à des milieux faiblement conducteurs, tels que les huiles lubrifiantes.

Cette technique a déjà été mise en œuvre avec un dispositif de détection capacitif, pour mesurer les variations de caractéristiques d'un lubrifiant, notamment en fonction de son usure, comme décrit dans l'article de W.Fichtner et al., publié dans « Technisches Messen » 65

(1998), R.Oldenbourg Verlag, pages 53-57. Cependant, les résultats n'exploitent que la variation du module d'impédance (en ordonnée) en fonction de la fréquence (en abscisse), celle-ci variant de 0,1 à 5000 Hz, selon le diagramme représentatif de Bode. Il n'y a pas de différenciation fine ni d'exploitation du signal, à différentes fréquences données.

Cependant, la Demanderesse a eu l'idée de représenter les résultats obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique de mesure de l'impédance d'un lubrifiant dans une cellule de mesure (système métal/électrolyte), dans le plan de Nyquist, et de tracer la courbe de variation de la partie imaginaire de l'impédance complexe,  $\text{Im}(Z)$  (en ordonnée) en fonction de la partie réelle de l'impédance complexe,  $\text{Re}(Z)$  (en abscisse), pour une large gamme de fréquences, allant des hautes aux basses fréquences.

La courbe peut être décomposée en au moins deux parties distinctes :

- une première partie, dans la gamme des hautes fréquences, qui caractérise les propriétés volumiques intrinsèques du lubrifiant,
- une deuxième partie, dans la gamme des basses fréquences, qui peut être plus ou moins variable selon l'épaisseur du film formé, et qui caractérise l'état de l'interface métal/lubrifiant.

La Demanderesse a également établi que, de façon surprenante, suivant la réponse en courant typique du lubrifiant, il est possible de sélectionner et de simuler un circuit électrique équivalent fournissant un profil d'impédance coïncidant avec la réponse du système métal/lubrifiant, et de calculer des paramètres représentatifs du lubrifiant.

La présente invention concerne donc un dispositif permettant, par des mesures simples et rapides, l'évaluation des propriétés d'un lubrifiant, rendant compte de la dégradation de l'huile lubrifiante au cours de son vieillissement thermique, du fait de la dégradation des différents additifs chimiques contenus dans le lubrifiant, et en particulier des additifs anti-usure, et de l'état de l'interface métal/lubrifiant, caractéristique du comportement anti-usure de ce lubrifiant. En outre, la comparaison de cette propriété permet d'apprécier l'état d'efficacité restante de ce lubrifiant.

Ce dispositif permet ainsi de prévoir, par des mesures simples et rapides, le comportement d'un lubrifiant pendant sa durée d'utilisation

et de discriminer les comportements anti-usure et les propriétés de résistance à l'oxydation de celui-ci.

5 A cet effet, la présente invention a pour objet un dispositif de mesure de l'efficacité d'un lubrifiant par spectroscopie d'impédance électrochimique, à l'aide d'une cellule de mesure apte à recevoir un échantillon dudit lubrifiant, et comprenant deux électrodes métalliques qui sont reliées à un circuit d'alimentation en tension de fréquence variable et de mesure de l'impédance du système lubrifiant-électrodes, caractérisé en ce que ledit dispositif comprend en outre un logiciel apte  
10 à simuler un circuit électrique équivalent fournissant un profil d'impédance coïncidant avec celui mesuré à l'aide de la cellule, des moyens de mesure d'impédance successivement dans deux plages de fréquences différentes, et des moyens de calcul de paramètres différents représentatifs dudit lubrifiant dans chacune de ces plages de fréquences, à partir dudit circuit électrique équivalent simulé.  
15

Selon une application particulière de l'invention, on effectue au moins une mesure dans la plage des hautes fréquences et au moins une mesure dans celle des basses fréquences.

20 Le paramètre calculé dans la plage des hautes fréquences est représentatif de la tenue au vieillissement du lubrifiant, tandis que le paramètre calculé dans la plage des basses fréquences est représentatif des propriétés anti-usure du lubrifiant.

25 Le circuit d'alimentation en tension et de mesure comprend, de préférence, un potentiostat susceptible de délivrer une tension sinusoïdale de fréquence variable, et un analyseur de réponse en fréquence permettant de mesurer l'impédance du système lubrifiant-électrodes.

30 Le circuit électrique équivalent, dont la simulation fournit un profil d'impédance coïncidant avec celui mesuré par la cellule, est principalement du type résistif et/ou capacitif, ce qui permet de calculer des paramètres représentatifs du lubrifiant, quant à sa tenue au vieillissement, et à ses propriétés anti-usure.

35 Selon l'invention, lorsque le potentiostat délivre une tension de préférence sinusoïdale de fréquence variable dans la plage des hautes fréquences, notamment comprises entre 20 kHz et 1 Hz, le logiciel calcule les valeurs d'un paramètre ou résistance  $R_1$  de la partie

correspondante du circuit électrique équivalent, représentant les caractéristiques de la tenue au vieillissement du lubrifiant.

5 La variation de la résistance  $R_1$  en fonction du temps de vieillissement thermique du lubrifiant passe par une valeur maximale  $R_{1\max}$ , puis décroît pour atteindre un palier  $R_{1\text{palier}}$ , qui se prolonge plus ou moins en fonction des performances de l'huile, ensuite  $R_1$  augmente relativement fortement, le rapport  $R_{1\max} / R_{1\text{palier}}$  présentant une bonne corrélation avec la valeur d'un indice composite de tenue à haute température du lubrifiant, calculé à partir d'essais sur banc moteur.

10 Lorsque le potentiostat délivre une tension de préférence sinusoïdale de fréquence variable dans la plage des basses fréquences, notamment inférieures ou égales à 1 Hz, le logiciel peut calculer les valeurs d'une résistance  $R_2$  et d'une capacité  $C_2$  (ou  $Y_2$  représentant un élément de phase constante, en l'absence de pure capacité) de la partie  
15 correspondante du circuit électrique équivalent, représentant les propriétés anti-usure du lubrifiant.

Le paramètre  $R_2 C_2^2$  ou  $R_2 Y_2^2$  permet d'obtenir une bonne corrélation avec la valeur d'un indice composite de protection contre l'usure du lubrifiant, calculé à partir d'essais sur banc moteur.

20 Dans le dispositif selon l'invention, le calcul des paramètres  $R_1$  et/ou  $R_2$  en fonction de la durée d'utilisation du lubrifiant, et la comparaison de la variation de ces valeurs avec des données acquises sur la valeur de ces paramètres pour des durées de vieillissement prédéterminées dudit lubrifiant, permettent de déterminer sa durée  
25 critique d'utilisation.

Les électrodes de la cellule de mesure sont de préférence en acier inoxydable, en acier au carbone, en acier allié, en fonte ou en tout autre matériau conducteur.

30 De préférence, les électrodes de la cellule de mesure peuvent être neuves ou oxydées thermochimiquement en présence du lubrifiant, ou usées tribochimiquement en présence du lubrifiant.

L'écartement entre les électrodes peut être réglable, le cas échéant par un micromètre, et est de préférence compris entre 100 et 400  $\mu\text{m}$ .

35 Les mesures d'impédance sont réalisées à une température contrôlée de la cellule, de préférence de l'ordre de 30°C.

Un autre objet de l'invention concerne l'application du dispositif selon l'invention à la réalisation d'un indicateur de vidange pour des huiles lubrifiantes pour moteur, à longs espacements de vidange.

5 L'indicateur peut être du type indépendant du véhicule, et il peut être du type embarqué sur le véhicule, ou monté sur un moteur fixe.

Un autre objet de l'invention concerne l'application du dispositif selon l'invention à la réalisation d'un indicateur de la réserve d'efficacité d'huile lubrifiante de transmission, manuelle ou automatique, ou d'huile hydraulique, du type embarqué ou non sur le véhicule.

10 On peut aussi envisager l'application du dispositif selon l'invention à la réalisation d'un indicateur de la réserve d'efficacité d'une huile lubrifiante de turbine, de compresseur ou d'une huile pour le travail des métaux.

15 Enfin, une autre application du dispositif selon l'invention concerne la réalisation d'un indicateur de pollution d'un lubrifiant par un composé plus conducteur, tel qu'une solution aqueuse ou une solution de liquide de refroidissement.

20 L'invention sera mieux comprise au vu des dessins annexés, illustrant une partie du dispositif mis en oeuvre et les résultats d'essais obtenus. Sur les dessins :

- la figure 1 représente une vue en coupe de la cellule de mesure ;
- la figure 2 montre schématiquement un circuit de mesure relié aux électrodes de la cellule de mesure de la figure 1 ;
- la figure 3 illustre l'évolution du paramètre  $R_1$  en fonction du temps de vieillissement du lubrifiant ;
- 25 - la figure 4 illustre la corrélation entre l'indice de tenue à haute température de lubrifiants et le critère  $R_{1\max}/R_{1\text{palier}}$  pour différents lubrifiants ;
- la figure 5 illustre la corrélation entre l'indice d'usure sur moteur et le paramètre  $R_2 Y_2^2$  pour différents lubrifiants ;
- 30 - la figure 6 montre la variation de  $R_2$  en fonction du temps de vieillissement de deux huiles ; et
- la figure 7 montre la variation des paramètres  $R_1$ ,  $R_2$  et d'autres critères de suivi d'une huile moteur en service, en fonction de son kilométrage.
- 35

Une cellule de mesure conforme à l'invention utilisée dans le dispositif selon l'invention est représentée sur la figure 1. Dans cet

exemple de réalisation, elle se compose de deux électrodes cylindriques 1 fixées sur un porte-électrode 2. Celles-ci sont disposées à l'intérieur d'un corps principal isolant 3 en Téflon (marque déposée). Un micromètre 4 permet ici de régler l'écartement  $e$  entre les électrodes. L'écartement peut varier de 100 à 400  $\mu\text{m}$ , et est choisi à 200  $\mu\text{m}$  pour mesurer les propriétés de l'interface métal/lubrifiant. Une ouverture 5 sur le dessus de la cellule permet l'introduction du lubrifiant à tester.

Un circuit électrique de mesure 10, représenté sur la figure 2, est relié à cette cellule. Il se compose d'un potentiostat 6 qui est un générateur de signal de tension de fréquence variable qui est appliquée aux électrodes 1, et d'un analyseur de réponse en fréquence 7 de type Solartron. Le potentiostat et l'analyseur sont reliés à un ordinateur 8 par l'intermédiaire d'une carte de communication et d'acquisition de données. L'ordinateur 8 trace le diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist, c'est-à-dire la courbe de variation de la partie imaginaire  $\text{Im}(Z)$  (en ordonnée) de l'impédance complexe  $Z$ , en fonction de la partie réelle  $\text{Re}(Z)$  (en abscisse) de ladite impédance  $Z$ , pour une large gamme de fréquences pouvant aller de 20 kHz à 1 mHz.

Cette courbe peut être décomposée en au moins deux parties distinctes :

- un premier demi-cercle dans la plage des hautes fréquences (entre environ 20 kHz et 1 Hz), qui caractérise les propriétés intrinsèques du lubrifiant et notamment sa conductivité, et permet de rendre compte de sa dégradation par oxydation,
- un second demi-cercle dans la plage des basses fréquences (entre environ 1 Hz et 10 mHz), qui caractérise les propriétés de l'interface métal/lubrifiant et l'évolution de la formation d'un film protecteur sur l'électrode, donc les propriétés anti-usure du lubrifiant.

Le premier demi-cercle peut être modélisé par un circuit électrique équivalent composé d'une résistance  $R_1$  et d'une capacité  $C_1$  en parallèle, dont la simulation avec le logiciel spécifique « Boukamp » fournit des valeurs d'impédance coïncidant avec celles obtenues avec la cellule de mesure, et permet de calculer les valeurs de  $R_1$  pour une huile lubrifiante donnée en fonction de son vieillissement.

Le second demi-cercle peut être aussi modélisé par un circuit électrique équivalent composé d'une résistance  $R_2$  et d'une capacité  $C_2$

THIS PAGE RI ANK (DISPTN)



THIS PAGE BLANK (USPTO)

ou, en l'absence d'une capacité pure, d'un élément de phase constante  $Q$  en parallèle, tel que  $Q = j \frac{\omega^{-n}}{Y_2}$  ( $n \leq 1$  ; si  $n = 1$ ,  $Y_2 = C_2$ ).

5 La simulation du circuit électrique avec le même logiciel spécifique « Boukamp » fournit des valeurs d'impédance coïncidant avec celles obtenues avec la cellule de mesure, et permet de calculer les valeurs de  $R_2$ ,  $C_2$  ou  $Y_2$  pour une huile lubrifiante donnée, ces paramètres étant représentatifs des propriétés anti-usure de celle-ci.

10 Les résultats d'essai qui vont suivre illustrent un premier mode d'exploitation du dispositif selon l'invention.

La cellule de mesure, telle que décrite ci-dessus, est équipée d'électrodes en acier inoxydable. Les mesures sont réalisées sur des échantillons d'huiles moteur ayant subi un vieillissement artificiel à 175°C prolongé jusqu'à concurrence de 400 heures ou fort épaissement de l'huile, qui sont prélevés à intervalles réguliers et introduits dans la cellule de mesure maintenue à 30°C en étuve pendant 30 minutes.

Comme le montre la figure 3, en fonction du temps de vieillissement de l'huile, le paramètre  $R_1$  (qui est inversement proportionnel à sa conductivité) mesuré avec le dispositif selon l'invention, dans la plage des hautes fréquences, passe par un maximum  $R_{1max}$ , qui correspond à une neutralisation des composés basiques présents initialement dans l'huile, puis décroît pour atteindre un palier  $R_{1palier}$ , qui se prolonge plus ou moins en fonction des performances de l'huile, ensuite  $R_1$  augmente relativement fortement, en relation avec l'augmentation de viscosité de l'huile dégradée.

25 Le critère  $R_{1max}/R_{1palier}$  est dépendant physiquement de la variation de conductivité volumique de l'huile, qui est liée à son état d'oxydation. La Demanderesse a trouvé qu'il existe bien une corrélation entre ce critère et la résistance au vieillissement de l'huile.

30 Les performances de tenue à haute température d'une huile lubrifiante pour moteurs sont jugées au travers d'un essai sur moteur TU3M de 96 heures au banc à haute température et pleine charge (150°C, 5500 t/min – 50 kW). Cet essai est décrit dans la méthode CEC L-55-T-95 et il est repris dans les spécifications internationales d'huiles pour moteur. A l'issue de l'essai, le moteur est démonté et les pistons font l'objet d'une cotation en mérite (sur 100 points) selon une grille

conventionnelle portant sur la liberté des segments et la propreté des gorges de segment et en particulier de la première gorge de segment qui est la plus exposée aux plus hautes températures. La mesure de la variation de la viscosité cinématique à 40 °C de l'huile en fin d'essai permet en complément de quantifier la tenue à l'oxydation de l'huile. Une huile est jugée bonne selon le niveau revendiqué lorsque le mérite total piston n'est pas inférieur de 5 ou 10 points à celui de l'huile de référence RL 194 qui donne généralement un mérite compris entre 60 et 80. Ces résultats permettent de calculer un indice composite de tenue à haute température de l'huile, qui est calculé de la façon suivante : mérite piston – pourcentage d'augmentation de viscosité/10.

La figure 4 réalisée avec huit huiles différentes exprime la corrélation entre la valeur de cet indice composite d'une huile et celle du critère  $R_{1\max}/R_{1\text{palier}}$  calculé à partir des différentes valeurs de la résistance  $R_1$ , mesurées avec le dispositif selon l'invention.

On constate que toutes les huiles présentant des performances supérieures à l'huile de référence conduisent à un critère  $R_{1\max}/R_{1\text{palier}} > 1,20$ .

Un deuxième mode d'exploitation du dispositif selon l'invention est illustré par les figures 5 et 6 et les résultats d'essai suivants.

La cellule de mesure est équipée d'électrodes en fonte FT 25, matériau similaire à celui d'un moteur usuel, qui ont été immergées au préalable pendant 24 heures à 30 °C dans l'huile à tester, afin de former un film interfacial sur leur surface. Ce film peut également être formé en utilisant un tribomètre.

Les mesures sont alors réalisées sur des échantillons d'huiles ayant subi un vieillissement artificiel, comme décrit ci-dessus, en faisant fonctionner la cellule dans la plage des basses fréquences, entre environ 1 Hz et 10 mHz. La simulation avec le même logiciel spécifique « Boukamp » d'un circuit électrique équivalent, composé d'une résistance  $R_2$  et d'un élément de phase constante  $Q$  en parallèle dont on calcule le paramètre  $Y_2$  (en l'absence d'une capacité pure  $C_2$ ), permet de calculer ces valeurs.

On remarque que le paramètre  $R_2$ , en fonction du temps de vieillissement de l'huile passe par un maximum, puis décroît (voir figure 6).

En outre, on a trouvé que le paramètre  $R_2Y_2^2$  calculé à partir des résultats des mesures réalisées sur les différentes huiles, et qui est proportionnel à la résistivité et inversement proportionnel à l'épaisseur du film réactif interfacial formé par les additifs de l'huile sur les surfaces métalliques, présente une bonne corrélation avec les propriétés anti-usure de cette huile.

Les performances de protection contre l'usure adhésive des organes de distribution d'un moteur à arbre à cames en tête d'une huile sont jugées au moyen d'un essai au banc sur moteur à essence de type TU3M de 100 heures découpé en deux phases : une de 40 heures à basse température et basse vitesse (40°C et 1500 t/min) et l'autre de 60 heures à haute température et haute vitesse (100°C et 3000 t/min). A l'issue de l'essai, la culasse est démontée et les cames font l'objet d'une quantification de leur usure par une mesure métrologique de leur perte de profil (en micromètres) alors que les patins de culbuteur font pour leur part l'objet d'une cotation en mérite visuel (de 0 à 10) selon une grille de référence conventionnelle. C'est l'essai de référence de la profession repris dans les spécifications internationales d'huiles pour moteur contemporaines décrit dans la méthode CEC L-38-A-94. Une huile est jugée bonne lorsqu'elle donne un mérite supérieur ou égal à celui de l'huile de référence RL 138, soit généralement des notes comprises entre 7,5 et 9.

La figure 5 obtenue à partir des résultats obtenus pour des huiles de technologies et grades différents dans cet essai TU3 usure, exprime la corrélation entre la valeur d'un indice composite d'usure sur moteur, calculé de la façon suivante : Mérite patin - usure (en  $\mu\text{m}$ )/10, et celle du paramètre  $R_2Y_2^2$  décrit ci-dessus.

On constate que toutes les huiles démontrant des performances supérieures à celles de l'huile de référence conduisent à un paramètre inférieur à  $6.10^{-6}$ , ce qui confère un caractère prédictif des performances anti-usure sur moteur de la méthode électrochimique.

Un autre objet de l'invention concerne la détermination de la durée critique d'utilisation d'une huile.

Comme on l'a vu plus haut (voir figure 3), en fonction du temps de vieillissement de l'huile, le paramètre  $R_1$  passe par un maximum  $R_{1\text{max}}$  puis décroît pour atteindre un palier  $R_{1\text{palier}}$ , qui se prolonge plus

ou moins en fonction des performances de l'huile, ensuite  $R_1$  augmente relativement fortement.

5 Dans le même temps, le paramètre  $R_2$  passe également par un maximum, pour une autre durée indépendante de celle de  $R_{1max}$ , puis décroît (voir figure 6).

10 L'huile peut être considérée comme ayant dépassé son temps d'efficacité soit lorsque  $R_1$  commence à augmenter significativement après sa valeur palier, soit lorsque le critère  $R_2$  décroît en dessous d'un seuil prédéterminé, fixé par exemple par la valeur moyenne résiduelle de ce critère à la vidange lors d'essais véhicules préalables.

15 La figure 6 illustre donc le cas de deux huiles, à savoir une huile 1 pour laquelle la défaillance ou longévité est déterminée par  $R_2$ , c'est-à-dire un critère rendant plutôt compte de l'affinité vis-à-vis des surfaces et de la protection anti-usure conférée par les additifs de l'huile, et qui apparaît pendant le temps d'observation (80 h), et une huile 2 pour laquelle ce n'est pas le cas.

20 On constate en effet d'après la courbe de variation de  $R_2$  en fonction du temps de vieillissement de l'huile 1, qu'après 80 heures de vieillissement artificiel, cette courbe se rapproche d'une valeur limite ou seuil, dont la valeur a été fixée arbitrairement à 10 % de la valeur de  $R_{2max}$ , soit  $2,48 \cdot 10^8 \Omega$ . En ce qui concerne l'huile 2, on constate d'après la courbe de variation de  $R_2$ , qu'après 80 heures de vieillissement, la valeur de  $R_2$  est encore très supérieure à la valeur limite d'activité qui a été mesurée sur cette huile utilisée sur un

25 véhicule d'essai lors d'une vidange à 25 000 km, soit  $1,02 \cdot 10^7 \Omega$ . Pour l'huile 2, on peut donc en conclure que la mesure du paramètre  $R_2$  ne permet pas de déterminer son état d'efficacité restante.

30 La figure 7 montre le cas d'une huile pour laquelle la défaillance est déterminée par l'augmentation brutale de  $R_1$ . Pour l'huile de cet exemple, on constate que le paramètre  $R_2$  ne peut être mesuré avant un degré de vieillissement de l'huile déjà important : la longévité d'un tel lubrifiant est uniquement régie par les variations de  $R_1$ . Le report des critères usuels de suivi d'une huile moteur en service tels que la viscosité cinématique KV à 40 °C, (mesurée en  $\text{mm}^2/\text{s}$ ), le TAN (Total Acid Number) (exprimé en mg de KOH/g) et la teneur en métaux

35 d'usure (exprimée en ppm), montre qu'ils sont bien corrélés à l'évolution de  $R_1$ .

Les courbes ont été réalisées au moyen de mesures sur des échantillons d'huiles moteur pour véhicules automobiles, prélevés après différents temps de service, donc ex-situ. Toutefois, ces mesures démontrent que cette technique peut être utilisée comme un indicateur  
5 de la réserve d'activité résiduelle de l'huile et donc comme un indicateur de vidange in-situ disposé sur le véhicule moyennant des adaptations appropriées de la cellule et du circuit de mesure.

Une autre application du dispositif selon l'invention concerne la réalisation d'un indicateur de pollution d'une l'huile lubrifiante par un  
10 composé plus conducteur, tel que de l'eau ou du liquide de refroidissement.

### **Revendications**

1. Dispositif de mesure de l'efficacité d'un lubrifiant par spectroscopie d'impédance électrochimique, à l'aide d'une cellule de mesure apte à recevoir un échantillon dudit lubrifiant, et comprenant  
5 deux électrodes métalliques (1) qui sont reliées à un circuit d'alimentation (10) en tension de fréquence variable et de mesure de l'impédance du système lubrifiant-électrodes, caractérisé en ce que ledit dispositif comprend en outre un logiciel apte à simuler un circuit électrique équivalent fournissant un profil d'impédance coïncidant avec  
10 celui mesuré à l'aide de la cellule, des moyens de mesure d'impédance successivement dans deux plages de fréquences différentes, et des moyens de calcul de paramètres différents représentatifs dudit lubrifiant dans chacune de ces plages de fréquences, à partir dudit circuit électrique équivalent simulé.

15 2. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est apte à effectuer au moins une mesure dans la plage des hautes fréquences et au moins une mesure dans celle des basses fréquences.

3. Dispositif selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le paramètre calculé dans la plage des hautes fréquences est  
20 représentatif de la tenue au vieillissement du lubrifiant.

4. Dispositif selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le paramètre calculé dans la plage des basses fréquences est représentatif des propriétés anti-usure du lubrifiant.

5. Dispositif selon l'une des revendications précédentes,  
25 caractérisé en ce que le circuit d'alimentation en tension et de mesure (10) comprend un potentiostat (6), délivrant une tension de préférence sinusoïdale de fréquence variable, un analyseur de réponse en fréquence (7), permettant de mesurer l'impédance du système lubrifiant-électrodes, le potentiostat et l'analyseur étant reliés à un  
30 ordinateur (8) permettant de tracer les diagrammes d'impédance du lubrifiant dans le plan de Nyquist.

6. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le circuit électrique équivalent dont la simulation est faite par ledit logiciel, est principalement du type résistif et capacitif  
35 et permet de calculer lesdits paramètres représentatifs du lubrifiant.

7. Dispositif selon l'une des revendications 5 et 6, caractérisé en ce que, lorsque le potentiostat délivre une tension sinusoïdale de

fréquence variable dans la plage des hautes fréquences, notamment comprises entre 20 kHz et 1 Hz, le logiciel calcule les valeurs d'une résistance  $R_1$  de la partie correspondante du circuit électrique équivalent, représentant les caractéristiques de la tenue au vieillissement du lubrifiant.

5

8. Dispositif selon la revendication 7, caractérisé en ce que la variation de la résistance  $R_1$ , en fonction du temps de vieillissement thermique de l'huile, passe par une valeur maximale  $R_{1\max}$ , puis décroît pour atteindre un palier  $R_{1\text{palier}}$ , le paramètre  $R_{1\max} / R_{1\text{palier}}$  présentant une bonne corrélation avec la valeur d'un indice composite de tenue à haute température de l'huile calculé à partir d'essais sur banc moteur.

10

9. Dispositif selon l'une des revendications 5 et 6, caractérisé en ce que, lorsque le potentiostat (6) délivre une tension sinusoïdale de fréquence variable dans la plage des basses fréquences, notamment inférieures ou égales à 1 Hz, le logiciel calcule les valeurs d'une résistance  $R_2$  et d'une capacité  $C_2$  (ou  $Y_2$  en l'absence de capacité pure) de la partie correspondante du circuit électrique équivalent, représentant les propriétés anti-usure du lubrifiant.

15

10. Dispositif selon la revendication 7, caractérisé en ce que le paramètre  $R_2 C_2^2$  ou  $R_2 Y_2^2$  présente une bonne corrélation avec la valeur d'un indice composite de protection du lubrifiant contre l'usure du moteur, calculé à partir d'essais sur banc moteur.

20

11. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le calcul des paramètres  $R_1$  et/ou  $R_2$ , en fonction de la durée d'utilisation du lubrifiant, et la comparaison de la variation de ces valeurs avec des données acquises sur la valeur de ces paramètres pour des durées de vieillissement prédéterminées dudit lubrifiant, déterminent sa durée critique d'utilisation.

25

12. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les électrodes de la cellule de mesure sont en acier inoxydable, en acier au carbone, en acier allié, en fonte ou en tout autre matériau conducteur.

30

13. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les électrodes de la cellule de mesure sont neuves, ou oxydées thermochimiquement en présence du lubrifiant, ou usées tribochimiquement en présence du lubrifiant.

35



14. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'écartement  $e$  entre les électrodes est réglable par un micromètre (4), et est de préférence compris entre 100 et 400  $\mu\text{m}$ .

5 15. Application du dispositif selon l'une des revendications précédentes à la réalisation d'un indicateur de vidange pour des huiles lubrifiantes moteur, à longs espacements de vidange.

16. Application selon la revendication 15, caractérisée en ce que l'indicateur est du type indépendant du véhicule.

10 17. Application selon la revendication 15, caractérisée en ce que l'indicateur est du type embarqué sur le véhicule.

18. Application selon la revendication 15, caractérisée en ce que l'indicateur est du type monté sur un moteur fixe.

15 19. Application du dispositif selon l'une des revendications 1 à 14 à la réalisation d'un indicateur de la réserve d'efficacité d'huile lubrifiante de transmission, manuelle ou automatique, ou d'huile hydraulique, du type embarqué ou non sur le véhicule.

20 20. Application du dispositif selon l'une des revendications 1 à 14 à la réalisation d'un indicateur de la réserve d'efficacité d'une huile lubrifiante de turbine, de compresseur ou d'une huile pour le travail des métaux.

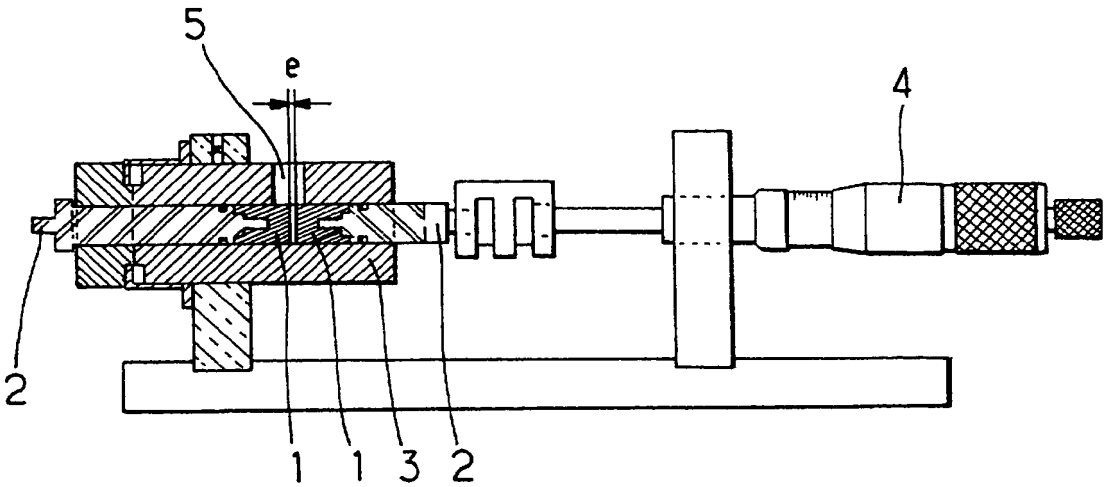


FIG. 1

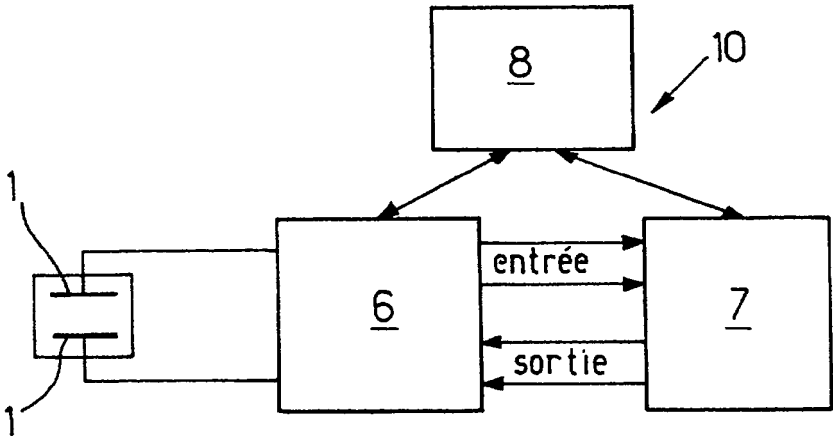
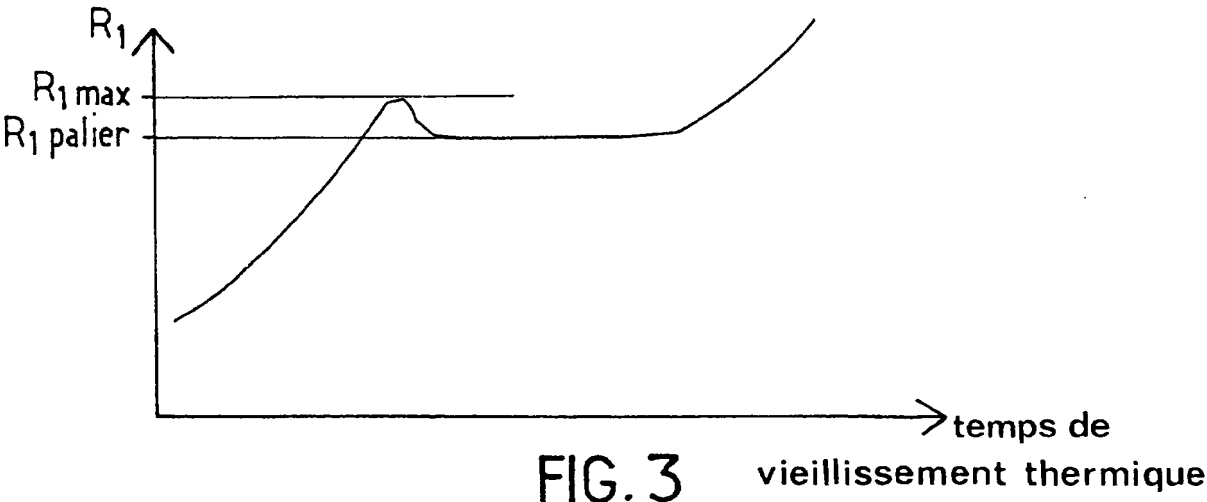


FIG. 2



2/3

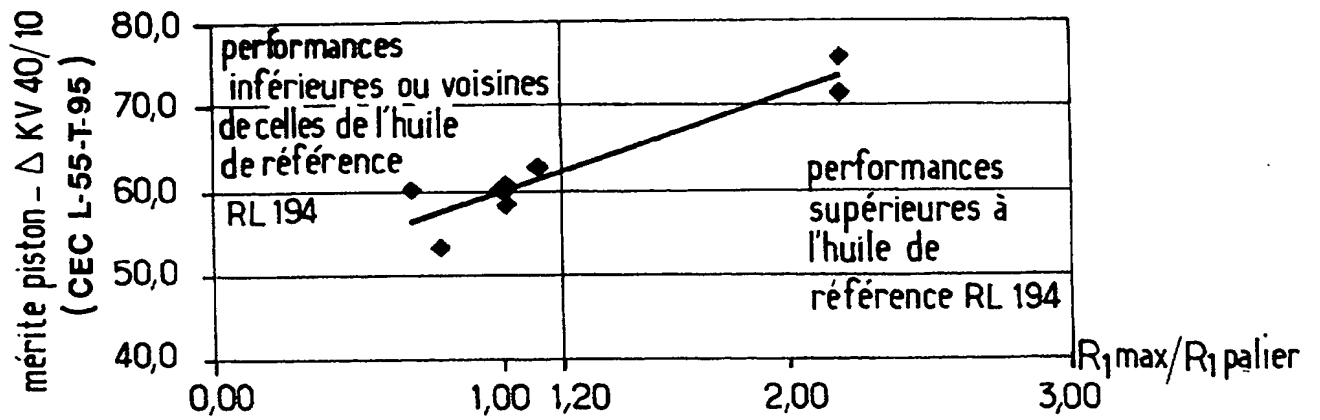


FIG. 4

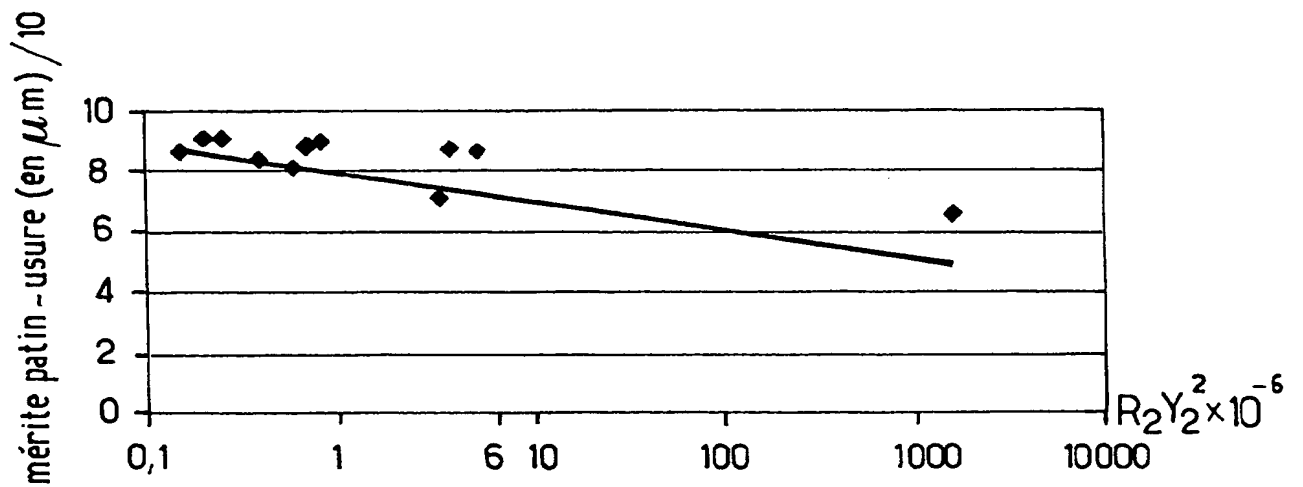


FIG. 5

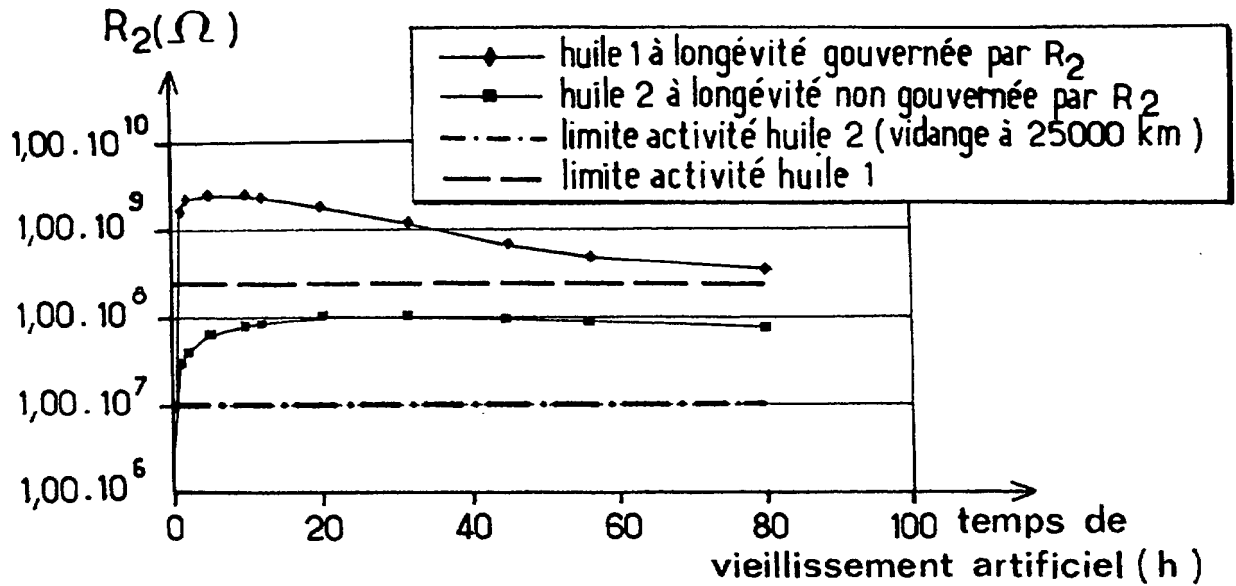


FIG. 6

- ♦—  $R_1(10^6 \Omega)$
- $KV 40 (mm^2/s)$
- $\Delta$   $10 \times TAN (mg \text{ de } KOH/g)$
- x-  $2 \times \text{teneur métaux (ppm)}$
- \*—  $R_2(10^6 \Omega)$

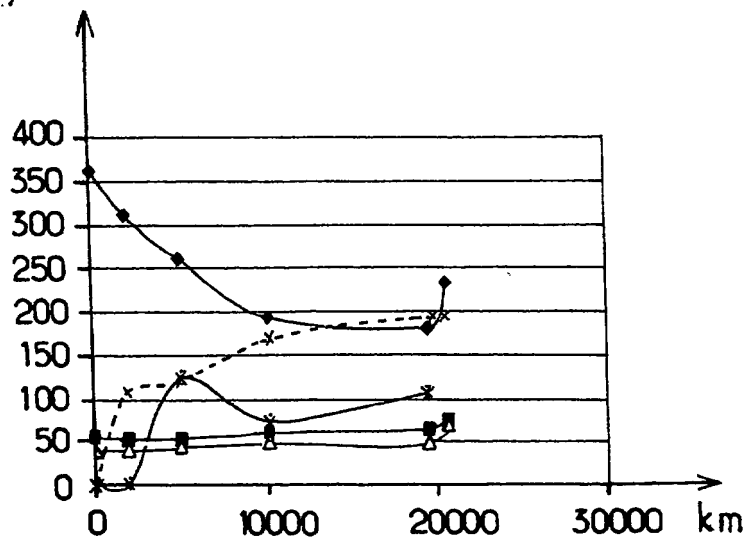


FIG. 7



**INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIETE  
INDUSTRIELLE**

2820824

N° d'enregistrement  
national

# RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

FA 598979  
FR 0101862

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WANG S S ET AL: "The application of a.c. impedance technique for detecting glycol contamination in engine oil" SENSORS AND ACTUATORS B, ELSEVIER SEQUOIA S.A., LAUSANNE, CH, vol. 40, no. 2-3, 15 mai 1997 (1997-05-15), pages 193-197, XP004088719 ISSN: 0925-4005	1,2,5,6, 9	G01N27/22 G01N33/26 G01R27/26
Y	* le document en entier *	3,7,12, 15,17-19	
Y	US 5 274 335 A (WANG SU-CHEE S ET AL) 28 décembre 1993 (1993-12-28) * colonne 1 - colonne 5 *	3,15,17, 18	
Y	POPKIROV G S ET AL: "OPTIMIZATION OF THE PERTUBATION SIGNAL FOR ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY IN THE TIME DOMAIN" REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, vol. 64, no. 11, novembre 1993 (1993-11), pages 3111-3115, XP000955440 ISSN: 0034-6748 * le document en entier *	7	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)  G01N
Y	US 5 523 692 A (KUROYANAGI SUSUMU ET AL) 4 juin 1996 (1996-06-04) * colonne 2 - colonne 5 *	12	
Y	EP 1 014 082 A (EATON CORP) 28 juin 2000 (2000-06-28) * page 3 - page 8 *	19	
	-/-		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
23 novembre 2001		Joyce, D	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons  & : membre de la même famille, document correspondant	



2820824

# **RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

FA 598979  
FR 0101862

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	WO 00 33062 A (CYRANO SCIENCES INC ; SUNSHINE STEVEN A (US); MUNOZ BETH C (US)) 8 juin 2000 (2000-06-08) * page 9, ligne 27 - ligne 29 * * page 12, ligne 13 - page 14, ligne 15 * -----	1-20	<div>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)</div>
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur	
23 novembre 2001		Joyce, D	
<div> <div> <b>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</b>            X : particulièrement pertinent à lui seul            Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un            autre document de la même catégorie            A : arrière-plan technologique            O : divulgation non-écrite            P : document intercalaire         </div> <div>           T : théorie ou principe à la base de l'invention            E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure            à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date            de dépôt ou qu'à une date postérieure.            D : cité dans la demande            L : cité pour d'autres raisons            .....            &amp; : membre de la même famille, document correspondant         </div> </div>			

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0101862 FA 598979**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 23-11-2001

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5274335	A	28-12-1993	AUCUN	
US 5523692	A	04-06-1996	JP 6273380 A	30-09-1994
			JP 6281619 A	07-10-1994
			JP 7140111 A	02-06-1995
			JP 7077514 A	20-03-1995
EP 1014082	A	28-06-2000	US 6278281 B1	21-08-2001
			BR 9907347 A	29-08-2000
			CN 1258002 A	28-06-2000
			EP 1014082 A2	28-06-2000
			JP 2000193619 A	14-07-2000
WO 0033062	A	08-06-2000	AU 3105900 A	19-06-2000
			EP 1141690 A1	10-10-2001
			WO 0033062 A1	08-06-2000

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**